

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-53448

(43)公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 57/05		9356-4H		
B 01 J 27/057		X 9342-4G		
// C 07 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-204231

(22)出願日 平成5年(1993)8月18日

(71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 牛窪 孝
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 小安 幸夫
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 和食 伸
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54)【発明の名称】 アクリル酸の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 Mo、V、Te、X及びOを必須成分とし
(Xは、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素、インジウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびセリウムからなる群から選ばれた1種以上の元素)、酸素を除く上記必須成分の合計に対する各必須成分の存在割合所定の複合金属酸化物触媒(例えば、 $Mo_{0.3}Te_{0.2}Nb_{0.12}O_n$)の存在下、プロピレンを気相接触酸化反応させるアクリル酸の製造方法。

【効果】 この方法によれば、プロピレンを原料として、一段法により高い収率でアクリル酸を製造することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Mo、V、Te、X及びOを必須成分とし(Xは、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素、インジウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびセリウムからなる群から選ばれた1種以上の元素)、酸素を除く上記必須成分の合計に対する各必須成分の存在割合が下記式。

$$\begin{aligned} \text{【数1】 } & 0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98 \\ & 0.003 < r(V) < 0.5 \\ & 0.003 < r(\text{Te}) < 0.5 \\ & 0.003 < r(X) < 0.5 \end{aligned}$$

(ただし、r(Mo)、r(V)、r(Te)及びr(X)はそれぞれ酸素を除く上記必須成分の合計に対するMo、V、Te及びXのモル分率を表す。)であるような複合金属酸化物の存在下、プロピレンを気相接触酸化反応させることを特徴とするアクリル酸の製造方法。

【請求項2】 複合金属酸化物が、X線回折線(Cu-K α 線使用)において、下記に示す回折角2θに主なX線回折ピークを示すことを特徴とする請求項1に記載のアクリル酸の製造方法。

【表1】
回折角 2θ (°)

22. 1 ± 0. 3
28. 2 ± 0. 3
36. 2 ± 0. 3
45. 2 ± 0. 3
50. 0 ± 0. 3

【請求項3】 気相接触酸化反応時に、供給プロピレン1モル当たり0.2~7.0モルの水蒸気を供給することを特徴とする請求項1又は2に記載のアクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プロピレンを気相接触酸化させることにより、一段でアクリル酸を製造する方法に関する。アクリル酸は、各種合成樹脂、塗料、可塑剤などの原料として工業的に重要である。

【0002】

【従来の技術】 触媒的気相酸化によるアクリル酸製造法として最初に提案されたものはプロピレンからの一段酸化でアクリル酸を製造する一段法であった。これは、英國特許第1223783号に開示されているが、アクリル酸の選択率及び収率は低い。その後の研究は、プロピレンを酸化してアクリレインを製造する反応とアクリレインを酸化してアクリル酸を製造する反応とを分けて、

10

2

それぞれの反応について触媒の開発研究が進んだ。なぜなら、アクリル酸とその製造中間体であるアクリレインとの化学的性質の違いのために、同一温度において一種類の触媒で収率良好にプロピレンから一段でアクリル酸を得ることは非常に困難であると考えられたからである。たとえばアクリル酸の選択率を高く保つために低温で操作するとプロピレンの転化率が低く、逆にプロピレンの転化率を高めるために高温で操作すると生成したアクリル酸の逐次燃焼が頗著となり、アクリル酸の収率が低下してしまうと考えられる。

【0003】 その結果、第一工程である、プロピレンの酸化によるアクリレインの製造においては、しばしばMo、Bi、W等の元素を主成分とする酸化物触媒を用いて反応温度300°Cから450°Cで反応が行われ、一方、第二工程である、アクリレインの酸化によるアクリル酸の製造においては、しばしばMo、V等の元素を主成分とする酸化物触媒を用いて反応温度250°Cから300°Cで反応が行われる。これらの技術的変遷に鑑みると、上述した第一工程に適した触媒、第二工程に適した触媒、いずれも単独ではプロピレンから一段でアクリル酸を得ることは非常に困難である。

【0004】 つまり、現在二段法が主流である原因是、経済的に有利であるプロピレンから一段でアクリル酸を製造する技術において優れた触媒がないためである。しかしながら、この二段法では、工程それぞれにおいて違った触媒が使われるため反応器等の設備が多く、その費用が高くなることが問題となっている。過去、プロピレンから一段でアクリル酸を製造する技術を開示したものに米国特許第3947495号があり、該特許明細書には、Pd-Au-H₃PO₄-Ph₂S-活性炭化合物を触媒として、アクリル酸収率が最高47.5%である実施例が開示されている。

【0005】 また、特開昭52-118419明細書には、Pd-Sb-P-O化合物を触媒として、アクリル酸収率が最高71.9%である実施例が開示されている。また、特開昭57-156044明細書にはプロピレンからアクリレインを得る公知の触媒とアクリレインからアクリル酸を得る公知の触媒と有機溶媒中で混合し、焼成した触媒がプロピレンからのアクリル酸収率が81.4%である実施例が開示されている。

【0006】 一方、酸化触媒としてMo、V系の複合酸化物が過去多く研究されている。例えば、特開昭57-61452にはMo_aV_bNb_cX_d(XはFe、Cu、Co、CrまたはMnであり、aは1.2であり、bは2から8であり、cは0から1.0である)の組成を含む触媒について開示されている。しかしながら、該特許明細書に開示されているのは、α、β-不飽和アルデヒドを対応するα、β-不飽和カルボン酸に酸化する触媒であり、本出願のプロピレンから一段でアクリル酸を製造する反応に関しては開示していない。その理由は上述した

3

従来の技術的問題からも明らかである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のような、プロピレンから一段の反応でアクリル酸を製造する方法は、目的とするアクリル酸の収率がまだ満足できるものではなかったり、または触媒製造工程が複雑であるなど、種々問題があり、二段法に対して経済性で上回るためにより一層の技術向上が望まれている。

【0008】

【課題を解決するための手段】我々は、この経済的に有利であるプロピレンからアクリル酸を一段で得る方法について鋭意検討した結果、特定の触媒が非常に高いアクリル酸収率を与えることを見いだして本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、Mo、V、Te、X及びOを必須成分とし(Xは、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素、インジウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびセリウムからなる群から選ばれた1種以上の元素)、酸素を除く上記必須成分の合計に対する各必須成分の存在割合が下記式、

【0009】

【数2】 $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$
 $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$
 $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$
 $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$
(ただし、 $r(\text{Mo})$ 、 $r(\text{V})$ 、 $r(\text{Te})$ 及び $r(\text{X})$ はそれぞれ酸素を除く上記必須成分の合計に対するMo、V、Te及びXのモル分率を表す。) であるような複合金属酸化物の存在下、プロピレンを気相接触酸化反応させることを特徴とするアクリル酸の製造方法、に存する。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で触媒として用いる複合金属酸化物は、前記したように、Mo、V、Te、X及びOを必須成分とし(Xは、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素、インジウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびセリウムからなる群から選ばれた1種以上の元素)、酸素を除く上記必須成分の合計に対する各必須成分の存在割合が下記式、

【0011】

【数3】 $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$
 $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$
 $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$
 $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$
(ただし、 $r(\text{Mo})$ 、 $r(\text{V})$ 、 $r(\text{Te})$ 及び $r(\text{X})$

10

4

(X)はそれぞれ酸素を除く上記必須成分の合計に対するMo、V、Te及びXのモル分率を表す。) であるような複合金属酸化物である。成分Xとしては、ニオブ、タンタル、タングステン及びチタンが好ましいが、特にニオブが好ましい。

【0012】本発明における触媒中の前記各金属元素の含有量としては、 $r(\text{Mo})$ は $0.25 \sim 0.98$ 、好ましくは $0.35 \sim 0.87$ であり、 $r(\text{V})$ は $0.03 \sim 0.5$ 、好ましくは $0.045 \sim 0.37$ であり、 $r(\text{Te})$ は $0.003 \sim 0.5$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.27$ であり、Xとしては例えばXがニオブの場合、 $r(\text{Nb})$ は $0.003 \sim 0.5$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.35$ である。

【0013】特に本発明で触媒として用いる複合酸化物のうち、特定の結晶構造を有するものが好ましい。具体的には、該複合酸化物のX線回折ピーク(X線源としてCu-K α 線を使用)のパターンとして、特定の回折角 2θ において以下に示す5つの主要回折ピークが認められるものである。

【0014】

【表2】

回折角 2θ (°)	相対強度
22.1 ± 0.3	100
28.2 ± 0.3	20 ~ 150
36.2 ± 0.3	5 ~ 60
45.2 ± 0.3	2 ~ 40
50.0 ± 0.3	2 ~ 40

X線回折ピーク強度は各結晶の測定条件によってずれる場合があるが、 $2\theta = 22.1^\circ$ のピーク強度を 100 とした場合の相対強度は通常上記の範囲にある。また、一般的には $2\theta = 22.1^\circ$ 及び 28.2° のピーク強度が大きく表われる。

【0015】触媒組成として特に好ましいMo、V、Te、Nbからなる複合酸化物の調製方法は通常次のようである。例えば、Mo、V、Te、Nb、Oの場合、所定量のメタバナジン酸アンモニウム塩を含む水溶液に、テルル酸の水溶液、シュウ酸ニオブアンモニウム塩の水溶液およびバラモリブデン酸アンモニウム塩の溶液またはスラリーを各々の金属元素の原子比が所定の割合となるような量比で順次添加し、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、凍結乾燥法等で乾燥させ、最後に、残った乾燥物を、通常 $350 \sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $400 \sim 650^\circ\text{C}$ の温度で、通常 $0.5 \sim 3.0$ 時間、好ましくは $1 \sim 10$ 時間、焼成して目的の複合酸化物とする。

【0016】また、上記の焼成処理方法については、酸素雰囲気中で行なう方法が最も一般的であるが、焼成の雰囲気をむしろ酸素不存在下とすることが好ましい。具

体的には、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中、または真空中で実施される。なお、上に示したパラモリブデン酸アンモニウム塩の代わりに、 MoO_3 、 MoO_2 、 MoCl_5 、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、 Mo(OOR)_6 （Rは、炭素数1から10のアルキル基）、あるいはモリブデニルアセチルアセトナートなどを使用することが出来、メタバナジン酸アンモニウムの代わりに、例えば、 V_2O_5 、 V_2O_4 、 V_2O_3 、バナジルアセチルアセトナート、 VO(OOR)_3 （Rは、炭素数1から10のアルキル基）、 VC_{14} 、あるいは VOC_{13} などを使用することが出来、テルル酸の代わりに、 TeO_2 などが使用できる。また、Xの原料としてはその酸化物、ハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコキシド、アセチルアセトナート、ハロゲン化アンモニウム塩、あるいはカルボン酸アンモニウム塩などを使用することが出来る。また、これらの金属成分の原料として、有機金属化合物を用いる事もできる。更に、モリブドバナドリン酸のようなモリブデンとバナジウムとの混合配位のヘテロポリ酸を使用してもよい。

【0017】このようにして得られた複合金属酸化物は、単独でも固体触媒として用いられるが、周知の担体、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、アルミニシリケート、珪藻土、ジルコニアなどと共に使用することもできる。本発明方法において、プロピレンの酸化反応時に反応系に水蒸気を供給することにより、アクリル酸をより高い選択率で得ることができる。原料のプロピレンの純度は特に限られるものではなく、不純物としてメタン、エタン、プロパン等の低級アルカンおよび／または空気、一酸化炭素、二酸化炭素等を含有するプロピレンを用いても何等問題はない。

【0018】本発明での酸化反応の機構の詳細は明らかではないが、上述の酸化物中に存在する酸素原子、あるいは原料供給ガス中に存在させる分子状酸素によって酸化反応が行なわれる。原料供給ガス中に分子状酸素を存在させる場合、分子状酸素は純酸素ガスでもよいが、特に純度は要求されないので、経済的に有利な空気のような酸素含有ガスを使用するのが一般的である。酸化反応時に水蒸気を供給する場合、通常、水蒸気を含むプロピレンと酸素含有ガスの混合ガスを使用するが、水蒸気を含むプロピレンと酸素含有ガスとを交互に供給してもよく、またプロピレンと水蒸気とを別々に供給してもよい。

【0019】本発明の反応器方式は固定床、流動層等いずれも採用できるが、発熱反応であるため、流動層方式の方が反応温度の制御が容易である。また、本反応は通常大気圧下で実施されるが、低度の加圧下または減圧下で行なうともできる。また、実質的に分子状酸素の量がプロピレンの量に対して化学量論量以下の場合でもプロピレン、水蒸気および希釈ガスを供給ガスとして気相接触反応させることもできる。このような場合は、反応

帯域より触媒の一部を適宜、抜き出して、該触媒を酸化再生器に送り込み、再生後、触媒を反応帯域に再供給する方法が好ましい。触媒の再生方法としては、触媒を、酸素、空気、一酸化窒素等の酸化性ガスを再生器内の触媒に対して、通常300～600℃で流通させる方法が挙げられる。

【0020】原料供給ガスのモル分率は、

【数4】（プロピレン）：（酸素）：（希釈ガス）：
(H₂O) = 1 : (0.1～1.0) : (0～2.0) :
(0.2～7.0)

で実施されるのが好ましく、特に好ましいのは、

【0021】

【数5】1 : (1～5) : (0～1.0) : (5～4.0)
である。前記の通り、原料供給ガスを全成分の混合ガスとして供給しない場合にも、反応系に供給される原料供給ガスの各成分のモル比は上記の範囲が好ましい。

【0022】反応系に水蒸気を供給する場合には、原料を希釈する目的で加えられてる窒素、アルゴン、ヘリウム等の供給の場合とは違い、アクリル酸の選択性が向上し、プロピレンからアクリル酸を高収率で得ができる。しかし、空間速度と酸素分圧及び水蒸気分圧を調整等するための希釈ガスとして窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを使用することは何ら差し支えない。

【0023】反応は、通常150～500℃で実施され、特に好ましいのは250～450℃程度である。また、気相反応におけるガス空間速度SVは、通常300～15000hr⁻¹、好ましくは1000～10000hr⁻¹の範囲である。本発明の方法により、部分酸化反応を行なった場合、アクリル酸の他に、一酸化炭素、二酸化炭素、酢酸等が副生するが、その生成量は少ない。

【0024】

【実施例】以下、本発明を、実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えないかぎりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例における転化率（%）、選択率（%）および収率（%）は、各々次式で示される。

【0025】

【数6】プロピレンの転化率（%） = (消費プロピレンのモル数 / 供給プロピレンのモル数) × 100

40 アクリル酸の選択率（%） = (生成アクリル酸のモル数 / 消費プロピレンのモル数) × 100

アクリル酸の収率（%） = (生成アクリル酸のモル数 / 供給プロピレンのモル数) × 100

【0026】実施例1

実験式 $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を次のように調製した。温水325mlにメタバナジン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{VO}_3$) 15.7gを溶解し、これにテルル酸(H₆TeO₆) 23.6g、パラモリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_24 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 78.9gを順次添加し、均一な水溶液を調製し

た。更に、ニオブの濃度が 0.456 mol/kg のシユウ酸ニオブアンモニウム水溶液 117.5 g を混合し、スラリーを調製した。このスラリーを加熱処理することにより水分を除去し、固体を得た。この固体を打鉢成型器を用いて $5\text{ mm}\phi \times 3\text{ mmL}$ に成型した後、粉碎し、 $16\sim28$ メッシュに篩別し、窒素気流中 600°C で2時間焼成して複合酸化物からなる触媒を得た。

【0027】上記複合酸化物の粉末X線回折測定を行なったところ(Cu-K α 線を使用)、回折角 2θ (°)として、 $22.1(100)$ 、 $28.2(57.3)$ 、 $36.2(16.9)$ 、 $45.1(15.2)$ 、 $50.0(10.1)$ に主要回折ピークが観察された(カッコ内の数字は、 22.1° のピーク強度を100としたときの相対ピーク強度を示す。)。上記触媒 0.30 g を反応器に充填し、反応温度 370°C 、空間速度SV 374.8 hr^{-1} 、プロピレン:空気:H₂O=1:15:36のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった。結果を表-1に示す。

*【0028】実施例2

実施例1で得た触媒 0.30 g を反応器に充填し、反応温度 370°C 、空間速度SV 645.1 hr^{-1} 、プロピレン:空気:H₂O=1:15:36のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表-1に示す。

【0029】実施例3

実施例1で得た触媒 30 g を乳鉢中で粉碎し、その粉末を 100 ml の水に分散させ水性スラリーを得た。このスラリーを加熱処理することにより粉末固体を得た。この固体を打鉢成型器を用いて $5\text{ mm}\phi \times 3\text{ mmL}$ に成型した後、粉碎し、 $16\sim28$ メッシュに篩別し、窒素気流中 600°C で2時間焼成した。このようにして得た触媒 0.30 g を反応器に充填し、反応温度 350°C 、空間速度SV 655.7 hr^{-1} 、プロピレン:空気:H₂O=1:15:36のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表-1に示す。

【0030】

【表3】

表-1

	プロピレン 転化率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)	アクリル酸 収率 (%)
実施例1	99.4	73.9	73.5
実施例2	98.3	77.0	75.7
実施例3	100.0	84.1	84.1

【0031】

【発明の効果】本発明方法によれば、プロピレンを原料

として、一段法により高い収率でアクリル酸を製造することができる。